612-455-3801

esp@cenet document view

01/10/2007 14:50

PAGE 36/47

1/1 ページ

MANUFACTURE OF DEUTERIZED ORGANIC COMPOUND

Patent number:

JP63198638

Publication date:

1988-08-17

Inventor:

BEETERU UEEGENERU

Applicant

HOECHST AG

Classification:

- international:

B01J23/44; B01J23/74; C07B59/00; C07C5/00; C07C13/39; C07C15/46; C07C29/00; C07C31/38; C07C37/00; C07C39/04; C07C57/04; C07C69/54; C07C121/48

- european:

Application number: JP19880006732 19880114 Priority number(s): DE19873701302 19870117

Report a data error he

Also published as:

EP0276675 (A

EP0276675 (A:

DE3701302 (A

Abstract not available for JP63198638 Abstract of corresponding document: EP0276675

The process for the preparation of deuterated acrylic acid or methacrylic acid by direct exchange of hydrogen by deuterium from D2O in the presence of a catalyst, which is hitherto known, is time-consuming and requires a large excess of D2O. Deuterated compounds are obtained in good yield with small amounts of D2O in a very short reactic time by using hydrogenation or (de)hydrating catalysts based on palladium, nickel and copper and high reaction temperature. The novel process can also be used for readily-polymerisable monomers without it being necessary for a polymerisation inhibitor to be present.

Data supplied from the esp@cenet database -Worldwide

F-1562

⑩日本国特許厅(JP)

① 特許出頭公開

®公開特許公報(A)

昭63-198638

Mint Cl.4

識別記号

广内整理番号

母公開 昭和63年(1988)8月17日

7457—4H -7918—4G

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全7頁)

の発明の名称

重水素化した有機化合物の製造方法

②特 顧 昭63-6732

顧 昭63(1988) 1月14日 ❷出

優先権主張

❷1987年1月17日❷西ドイツ(DE)❸P3701302.5

ドイツ連邦共和国、ケーニツヒシユタイン/タウヌス、ア ム・アイヒコプフ、4

创出 ヘキスト・アクチェン ドイツ連邦共和国、フランクフルト・アム・マイン(番地

なし)

ゲゼルシヤフト 四代 理 人

弁理士 江崎 光好 外1名

最終質に続く

- 1. 発明の名称 営水書化した有機化合物の製
- 2. 特許請求の範囲

)

- 1). 水素を触媒の存在下に被相または気箱中で重 水溝に変えることによって重水素化した有機化 合物を整造するに当たって、この変換を 150~ 850 での進度のもとで、水常化または(限)水 和化反応で触媒作用をする能力のある金属を基 遊とする会議技能または金属抵持触媒の存在下 にDeO によって実施することを特徴とする、上 起方法。
- 2) 変換を気相中で 200~800 でで実施する精承 項 1に配収の方法。
- 3) 変換をパラジウム、ニッケル、解または何/ クロム・酸化物を基礎とする担持触媒の存在下 に実施する時求項 1に記載の方法。
- 4)アクリル設、メタクリル破、モのエステル、 ピシクロヘアテン、ピシクロヘアタジエン、フ ュノール、スチレンおよびそれらの鉄準体並び

に患素化アルコール質を登水を化する時境項目 に記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、不触和有機化合物において水素を 重水素に重水素酸化物によって接触的に変換す る方法並びにこの方法によって製造される特定 の化合物に関する。.

白金版の元素の検触的作用のもとでメタクリ レートまたはメチルメククリレートにおいて水 素を貫水素酸化物からの重水素に直接的に変換 することができることは公知である(ローロッ パ特許第186,106 号明和書金照)。この疑挽は 好求しくは50~150 七の鑑定のもとで減相中で 18~82時間の間に重合距解剤の設加下に行い、 そしてメチルメタクリレートの場合に24倍モル 量過剰の重水素酸化物の場合に58%の重水素化 度が得られる。

木類明の題頭は迅速でありそしてそれ故に経 務的である電水素化方法を見出すことである。 かゝる方法はできるだけ安保な無謀を用いて実

特開紹63-198638 (2)

施することができるべきである。

本教明者はこの課題が、黄水素化を液相または気相中で 150でより高い温度のもとで、金属・、合会・または担持無難の存在下に実施した場合に解決できることを見出した。

性って本発明は、水素を触续の存在下に液相または気相中で重水素に変えることによって重水素に変えることによって重水素化した有機化合物を製造するに当たって、この変換を 150~350 での温度のもとで、水素化または(膜)水和化反応で触媒作用をする関力のある金属を蒸鍵とする金属機媒または金属阻静風媒の存在下に0.0 によって実満することを特徴とする、上記方法に関する。

更に本ிの明はこの方法によって製造される産 水素化化合物に関する。

本発明の方法は、重水素化するべき化合物を 重水素酸化物と一緒に触媒と接触させるように して実施する。これは液相または気相、殊に気 相中で行う。反応成分は反応容器中に集めるか または加熱された質に案内する。その原触媒を 反応パッチ中に分散させてもよいしまたは固体 状態の相として反応容器または反応管中に配置 してもよい。反応温度は 150~350 ℃、殊に20 0 ~300 でである。

本発明で用いる触媒は金属触媒、合金触媒をたは、金属が摂体に担持されている担待触媒である。 選する金属は、(別) 水和化反応または水素化反応で接触的作用をすることのできる金属、例えばパラジウム、ニッケル、制または延クロム酸調でありそして担体は510x、カーボンブラック、牺牲災却よび建設塩である。合金としては例えば異数が選している。

担持触媒は例えば会選塩の存款に担体を浸憶させ、固体に乾燥しやして担体に阻停された金 興塩を金属に選発することによって製造できる。 水業化の目的のこの種の担待触媒は市販されて おり、解入することができる。

反応復度での練習時間は 5~120 秒、殊に10 ~20秒である。

. 量水素化剤としては、価格的に有利な量水素

車であり且つ容易に入手できるOzO を用いる。

本発明の方法は簡単に且つ迅速に実施することができる。容易に置合できる化合物、例えばステレン、アクリル- およびメタクリル限むよびそれらのエステル、または高い反応温度のもとで置合しないしまた――エスチルの場合には――加水分解しないビニルアセテートの為に用いることができる。健って重合抑制剤の存在は必要なり。重水素化された化合物が高枚率で得られる。

反応条件のもとでの触媒によるいずれの反応の場合にも重水素化するべき化合物および水中の全ての水素源子および重水素原子の合計について、これらの原子がほど均一に分散するので、一方においては重水素化された化合物が、もう一方においては重水素の減少した水と新鮮な未重水素化有優化合物との多数回の減り返し反応によって重水の合有量水素が情要され得る。

逆に、弱い塩水素化度の存機化合物を更に高

いる 含有量のDeO にて質に重水素化することもできる。

このようにして、90%以上の食水素を0.0 から有機化合物に移動させることが可能である。

(メタ) アクリル酸、モのエステル並びにビ シクロ-2.2.1- ヘプテン-2、ビンクロ-2.2.1-ヘプタジエン-2.5、フェノール、スチレンおよ びそれらの誘導体および患素化アルコール、例 えばヘキサフルボルイソプロパノールを用いる のが有利である。

・ 重水常化したアクリル酸およびメタクリル酸 並びにそれらと完全にまたは部分的に貫水常化 されたアルコール類とのエステルは、透明な材料、特に光ファイバーに加工で含る非品質ポリ マーの為のモノマーとして非常に意変である。

本発明を以下の実施例によって更に幹細に説明する。

实族例 1~15

全ての突破を以下のように実施した: 電気的に加熱できる長さ80cmで直径lcm のガ

特開昭63-198638 (3)

ラス型管に触媒を25ceの長さに渡って充墩し、 DaO に溶解したまたは熱濁させた物質をこの管 に窓内し、その後に冷却トラップに集める。

同じ体積の重水素化用化合物およびD=0 を観えばメチル、メタクリレート(=NMA)の場合には、5.85倍モル登遇割のD=0 を、ノルボルナジェン(=NBD)の場合には5.67倍モル量遇割にそしてメタクリル酸(=MA) の場合には4.7 倍モル量過割に用いる。希望時間は金での実験において20時である。

HJおよびフェノールはジメチルエーテルで抽出することによって反応溶液から分離する。 水流化度は全ての場合に、相応する未貫水常化 化合物と比較することによる質量分析によって 測定し、C-13合有量について補証する。

表から、特にPd/CおよびAL/Sio。が良好な変 扱適度を示すことが刺る。

重水業化度はそれぞれの化合物における重水 素に変換される水素原子の百分率である。理論 的重水素化度は0,0 のモル比に相応する最大限 に可能な重水素含有量を示している。

寒游 6	解 麻料	丛 珠	没(七)	发率	0.0 / 原料	想 想定值	無化度 理論值
1	нла	55%H1/S10.	200	70	5.8	40	. 59
2	•	12281/310.	250	75	at 1	41	
3	∞	30XCe/ 担体	250	75		18	
4	メチルメタ・ クリレート	12%N1/5i0.	250	82	4.7	27	61
5	• 🕳	5%Pd/C	350	50		28	
6	•	5274/7 X <**	250	88		30	
· 7	スチレン	12X#1/310+	250	85	6.3	12	81
8	. "	30XCu/ 且件	250	100		9	
9	フェノール	12Pd/モン"	300	100	4.8	39	80
10	ノルボルナ ジエン!!	12781/510.	250	90	5.6	35	58
11	٠.	321Ca;301Cr	250 .	90	•	18	• •
12	シアンノルギ ルナジエン	STPd/C	350	50	6.9	36	60
13	(CF3) ±CH-OR	•	250	90	5.8	5	85
14	アクリル酸	•	250	80	3,7	37	65
15	•	•	350	70		63	

¹⁾ ビシクロ-2,2,1- ヘブタジエン-2,5 、 2) アスペスト、 3) モレキュラシーブ

```
特開昭63~198638(4)
```

```
第1頁の銃き
 @Int_Cl_4
                 識別記号
# C 07 C
```

5. 補正の対象

昭和63年 3月11日.

昭和63年特許職第5732号

6. 梯正の内容

(1) 羽福都会文を別紙の通り補正数します (発明の名称は変更なし)

2. 強弱の名称 「世永素化した有機化合物の製造方法」

事件との関係 出關人

名称 ヘキスト・アクチエンゲゼルシヤフト

4. 代理人

住所 毎105 東京都港区党ノ門二丁目8番1号 (龙の門電気ビル) [包括03(502)1476(代表)]

氏名 弁理士(4013)江 阵 63, 3, 11

-236-

特開昭63-198638 (5)

明耀群

- 1. 森明の名称 質水器化した有機化合物の製 游方法
- 2. 特許請求の顧問

)

Ì

- 1) 水素を触媒の存在下に液相または気相中で重 水素に受えることによって煮水業化した有機化 合物を製造するに当たって、この変換を 150~ 350 ての温度のもとで、水気化史たは(脱)水 和化反応で触媒作用をする超力のある金属をあ 礎とする金銭機能または金銭振涛触媒の存在下 にD10 によって実施することを特徴とする、上 赵方法。
 - 2) 変換を気相中で 200~300 でで実施する請求 切 1に結散の方法。
 - 3) 変貌をパラジウム、ニッケル、何または何/ クロム- 酸化物を基礎とする返券触媒の存在下 に実施する請求項 1に記載の方法。.
 - ル、ビシクロヘプテン、ビシクロヘブタジエン、 フェノール、スチレンおよびぞれらの誘導体並

びに弥楽化アルコール類を迎水素化する請求項 1に記載の方法。

- 5) ピシクロヘブテン·D.
- 6) ビシクロヘブタジエン-0.
- 3. 発明の辞報な段明

本発明は、不飽和有礙化合物において水気を 貫水素に重水素酸化物によって接触的に変換す る方法並びにこの方法によって製造される特定 の化合物に関する。

白金族の元素の接触的作用のもとでメタクリ レートまたはメチルメタクリレートにおいて水 紫を重水素酸化物からの重水素に直接的に変換 することができることは公知である(ゴーロッ パ特許第186,106 号羽福書参照)。この乾損は 好ましくは50~150 での塩度のもとで筬相中で 16~62時間の間に無合抑制剤の最加下に行い、 そしてメチルメタクリレートの場合に24倍モル 4)アクリル酸、メタクリル酸、それらのエスチート 最過剰の重水素酸化物の場合に58% の重水素化 度が得られる。

本発明の課題は迅速でありをしてそれ故に経

済的である意水常化方法を見出すことである。 かゝる方法はできるだけ安価な触鍼を用いて実 沒することができるべきである。

本発明者はこの課題が、営水素化を液相また は気材中で 150でより高い温度のもとで、金属 - 、合金・または推搡性媒の存在下に実施した。 場合に解決できることを見出した。

従って本発明は、水素を触媒の存在下に繊細 世たは気相中で重水素に変えることによって重 水茶化した資価化合物を製造するに当たって、 この変換を 150~350 ての温度のもとで、水常 化虫たは(頭)水和化反応で触媒作用をする能 力のある金属を基礎とする金属触媒皮たは金属 担持触牒の存在下に0:0 によって実施すること ・を特徴とする、上記方法に関する。

賃に本発明はこの方法によって製造される取 水素化化合物に関する。

本発明の方法は、重水素化するべき化合物を 重水素酸化物と一緒に散媒と控制させるように して実施する。これは抜相または気相、珠に気 相中で行う。反応成分は反応容器中に集めるか 主たは加熱された管に案内する。その無触鍼を 反応パッチ中に分扱させてもよいしまたは関係 状態の相として反応容器または反応律中に配征 してもよい。反応量度は 150~850 で、狭に20 0 -300 T C & & .

本発明で用いる触媒は会開触媒、合金触媒虫 たは、金属が原体に退接されている退費性既で ある。過する金属は、・(税) 水和化反応虫たは 水素化反応で接触的作用をすることのできる金 質、例えばパラジウム、ニッケル、得または亜 クロム敬順でありそして阻体は810g、カーポン ブラック、衒性炭ギよび珪酸塩である。 会金と しては例えば真鍮が避している。

担持無償は耐えば金属塩の溶液に担体を提復 させ、固体に乾燥しそして担体に抵搾された食 肩塩を金属に進元することによって製造できる。 水素化の目的のこの種の抵挣放媒は市販されて おり、跳入することができる。

反応過度での振宕時間は 5~120 秒、殊に10

特開昭63-198638 (6)

~20秒である。

)

型水架化列としては、価格的に有利な重水素 源であり且つ容易に入手できるD₂O を用いる。

本発明の方法は簡単に見つ迅速に実施することができる。容易に重合できる化合物、例えばステレン、アクリル・およびメタクリル酸およびもれらのエステル、または再い反応温度のもとで包合しないしまた――エステルの場合には――加水分解しないビニルフセテートの為に用いることができる。従って減合即制剤の存在は必要ない。重水業化された化合物が高収率で得られる。

反応条件のもとての触媒によるいずれの反応 の場合にも重水素化するべき化合物および水中 の金ての水素原子および電水素原子の合計につ いて、これらの原子が破り均一に分散するので、 一方においては電水素化された化合物が、もう 一方においては電水素の減少した水が得られる。 重水素の減少した水と新鮮な未重水素化有機化 合物との多数国の幾り返し反応によって重水の TODOUGE CO ASSOCIATION

逆に、弱い遠水素化度の有限化合物を更に高いた。含有量の0:0 にて更に遠水素化することも

合有低水素が消費され得る。

rass.

このようにして、90%以上の意水素を0:0 から有限化合物に移動させることが可能である。

(メク) アクリル酸、モのエステル並びにビシクロ-2.2.1 - ヘプテン-2、ビンクロ-2.2.1 - ヘプテン-3、フェノール、ステレンおよびそれらの誘導体および勇士化アルコール、例えばヘキサフルオルイソプロパノールを用いるのが有利である。

本発明を以下の実施例によって更に詳細に説明する。

芝胜州 1~15

金での実験を以下のように実施した。

世気的に加熱できる長さ30cmで底径1cm のガ タス製管に触模を25cmの長さに減って充填し、 D=0 に物解したまたは腫瘍させた物質をこの管

に案内し、その後に冷却トラップに異める。

図じ体積の食水素化用化合物およびDiO を倒えばメチル、メタクリレート(-HHA)の場合には、5.85倍モル量過剰のDiO を、ノルボルナジエン(=380)の場合には5.67倍モル量過剰にそしてメタクリル酸(-HA) の場合には4.7 倍モル量過剰に用いる。特容時間は全ての実験において20秒である。

Mおよびフェノールはジメチルエーテルで抽出することによって反応溶液から分離する。 監水常化度は全ての場合に、相応する未営水素化化合物と比較することによる質量分析によって 初定し、C-13合有量について補正する。

表から、特にFd/CおよびFi/Sio。が良好な変 気速度を示すことが料る。

盤水器化度はそれぞれの化合物における重水

業に認識される水素原子の百分率である。 連續 的重水素化度は0.0 のモル比に相応する最大限 に可能な重水素含有最老景している。

特開昭63-198638 (ア)

							•		
表站在 香号	以	#	Alt	est.	祖 氏 (て)	收取 (2)	D:0 / 原料 - モル比	重水 河定低	常化蓝 斑論健
1	ина		55ZN	/310±	200	70	5.8	. 40	59
3	•		121N	/510,	250	.75		41	
3	•		BOXC	/ 俎体	250	75		13	
. 4	メチルメ クリレー		12781	/\$10,	250	BZ .	4.7	27	61
5	*		5 % P6	I/C	350	50		58	
6	-		5%Pd/	アスペリ	250	88		30	
7	スチレン	•	123N	/\$10.	250	85	8.3	12	61
8	•		30100	/ 组体	250	100		9	
9	フェノー	r	13Pd/	モレい	300	100	4.8	89	50 '
10	ナルポル ジエンリ	+	12X# E	/S10,	250	90	5.6	35	58
11	*		32%Cu	:30%6+	250	90		18	•
12	シアンノ ルナジェ		5%Pd	/c	350	50	6.9	38	60
18	(CF 2) 2 CR	-OB			250	90	5.8	5	86
14	アクリル	100	•		250	80	3.7	37	65
15	~		•		350	70	•	63	
								•	

¹⁾ピンクロ-2,2,1- ヘプタジエン-2,5 、 2)アスベスト、 3)モレキュラシーブ

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.